

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-71519

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月16日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 79/00

C 0 8 L 79/00

C 0 8 G 73/00

C 0 8 : 73/00

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-203670

(22) 出願日 平成10年(1998) 7月17日

(31) 優先権主張番号 08/897943

(32) 優先日 1997年7月21日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 590001418

ダウ・コーニング・コーポレーション

DOW CORNING CORPORA
TION

アメリカ合衆国ミシガン州ミッドランド
(番地なし)

(72) 発明者 ベーター アール. ドゥボルニク

アメリカ合衆国, ミシガン 48640, ミッ
ドランド, エリザベス ストリート 917

(72) 発明者 アニエス エム. ドゥルーズー ヤルーリ

アメリカ合衆国, ミシガン 48642, ミッ
ドランド, ランカスター 3813

(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

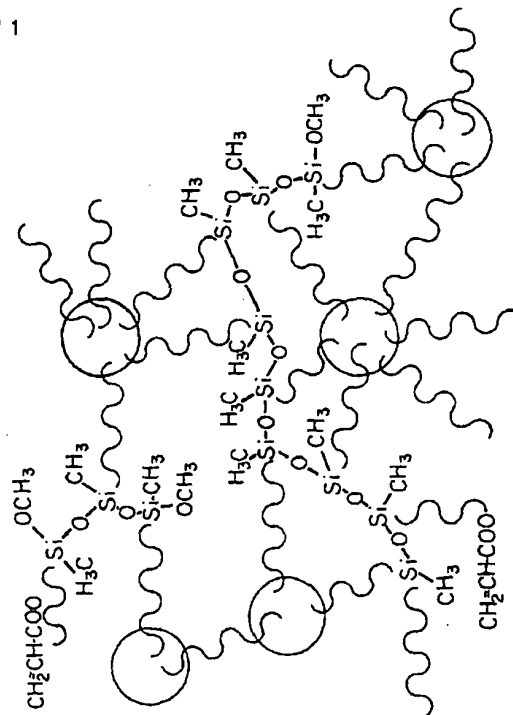
(54) 【発明の名称】 親水性及び疎水性のナノスコピックドメインを有するデンドリマーに基づく網状構造物を含む組成物

(57) 【要約】

【課題】 親水性ドメインと疎水性ドメインを有するデンドリマーを提供すること。

【解決手段】 親水性及び疎水性のナノスコピックドメインを有するデンドリマーに基づく網状構造物を含む組成物であって、親水性内部と反応性末端基を末端とする疎水性有機ケイ素外部とを有する半径方向に積層したコポリデンドリマーの架橋生成物を含み、前記コポリデンドリマーが溶剤の存在下で-NH₂ 表面基を有する親水性デンドリマーと有機ケイ素化合物とを反応させることにより調製されるものである組成物。

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項1】 親水性及び疎水性のナノスコピックドメインを有する dendrimer に基づく網状構造物を含む組成物であって、親水性内部と反応性末端基を末端とする疎水性有機ケイ素外部とを有する半径方向に積層したコポリ dendrimer の架橋生成物を含み、前記コポリ dendrimer が溶剤の存在下で $-NH_2$ 表面基を有する親水性 dendrimer と有機ケイ素化合物とを反応させることにより調製されるものである組成物。

【請求項2】 コポリ dendrimer の反応性末端基が加水分解可能な基であり、前記コポリ dendrimer を大気水分に暴露するか又は前記コポリ dendrimer を水に接触させることにより前記コポリ dendrimer は架橋して親水性及び疎水性のナノスコピックドメインを有する dendrimer に基づく網状構造物を形成する、請求項1記載の組成物。

【請求項3】 コポリ dendrimer が、低分子量又はオリゴマーの (i) 2 官能価試薬、(ii) 3 官能価試薬及び (iii) 多官能価試薬からなる群から選ばれる架橋剤との接触により架橋されるものである請求項1記載の組成物。

【請求項4】 コポリ dendrimer の疎水性有機ケイ素外部上の反応性末端基が、式： $(CH_2)_x - X$ 、 $Si - (CH_2)_y - X$ （式中、X は反応性末端基を表し、W は $-CH_3$ 、又は $-X$ とは異なる反応性又は非反応性基であり、y は 0、1 又は 2 であり、z は 1、2 又は 3 であり、z + y は 1、2 又は 3 である）により表される部分である請求項1記載の組成物。

【請求項5】 反応性末端基 X が、 $-NH_2$ 、 $-NHR_1$ 、 $-R'SH$ 、 $-HC=CH_2$ 、 $-CH_2-CH=CH_2$ 、水素、ハロゲン、 $-O(O)CCH_3$ 、 $-NH(O)CNH_2$ 、アルコキシ及びアリールオキシからなる群から選ばれ（ただし、R は 1～6 個の炭素原子を有するアルキル基又はアリール基を表し、R' は 1～6 個の炭素原子を有するアルキレン基又はアリーレン基を表す）、コポリ dendrimer の親水性内部がポリアミン及びポリプロピレンイミンからなる群から選ばれる請求項4記載の組成物。

【請求項6】 1 個より多いコポリ dendrimer が架橋して親水性及び疎水性ドメインを有する dendrimer に基づく網状構造物を形成する請求項1記載の組成物。

【請求項7】 コポリ dendrimer が、異なる厚さの有機ケイ素外部により取り囲まれた世代の異なるポリアミン又はポリプロピレンイミン dendrimer をそれらの内部に有する請求項1記載の組成物。

【請求項8】 dendrimer に基づく網状構造物が -15°C 以下のガラス転移温度 T_g を有するエラストマーである請求項1記載の組成物。

【請求項9】 dendrimer に基づく網状構造物が -15°C 以上のガラス転移温度 T_g を有する請求項1記載の組成物。

【請求項10】 親水性 dendrimer が世代 0 から世代 10 のポリアミドアミン dendrimer 又は世代 0 から世代 5 のポリプロピレンイミン dendrimer である請求項1記載の組成物。

【請求項11】 親水性 dendrimer が 3～4100 個の表面基を有する請求項10記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、親液性有機ケイ素及び親水性ポリアミドアミン (PAMAM) 及び／又はポリプロピレンイミン (PPI) ナノスコピックドメインを有する dendrimer に基づく網状構造物、並びに半径方向に積層したコポリ (アミドアミン有機ケイ素) (PAMAMOS) 及び／又はコポリ (プロピレンイミン有機ケイ素) (PPIOS) dendrimer 前駆体から調製されるケイ素含有 dendrimer に基づくエラストマーに関する。

【0002】

【従来の技術】 樹枝状ポリマーは、2つの主な理由からポリマー科学分野で最も研究の関心が集まってきている分野の1つである。第1に、樹枝状ポリマーは、分枝が繰り返して存在する独特の構造組織からなる樹木様巨大分子として最も的確に記述される新規な巨大分子構造物を提供する。第2に、これらの新規ポリマーは、線状巨大分子、ランダムに枝分かれしている巨大分子、及び架橋した巨大分子を含む他の種類の従来のポリマー構造物では見出されていない特性を示す。この後者の分子構造上の特徴は、ポリマー材料に巨視的性質及び挙動を付与するために重要である。

【0003】 樹枝状ポリマーのうちで、各繰返し単位毎に1つの分枝点を有し、並みはずれた正確な分子形状、大きさ及び官能価を有する球状巨大分子を表す dendrimer に特に関心が集まっている。それらの化学組成に依存して、これらの巨大分子は、ほぼ球形から楕円形の形状をとる。そのような巨大分子の大きさは、ナノスコピック粒度領域のより小さい領域に及ぶ。すなわち、そのような巨大分子の直径は、世代毎に 0.7～1.3 nm の一定の増分でもって増加する 1 から 15 nm までに及ぶ。典型的には、この巨大分子は、ほんの数個から数千個の不活性又は反応性の表面基を含む。そのような巨大分子のある代表的な種類の例に関し、下記表1を参照することができる。

【0004】

【表1】



表 1 : エチレンジアミン (EDA) コアポリアミドアミン (PAMAM) デンドリマーの分子特性

世代	表面基の数	MW	流体力学的半径 (Å)		
			SEC	DSV	SANS
0	4	517	7.6	-	-
1	8	1,430	10.8	10.1	-
2	16	3,256	14.3	14.4	-
3	32	6,909	17.8	17.5	17.8
4	64	14,215	22.4	25.0	26.4
5	128	28,826	27.2	32.9	33.5
6	256	58,048	33.7	-	43.3
7	512	116,493	40.5	-	50.6
8	1024	233,383	48.5	-	-
9	2048	467,162	57.0	-	65.1
10	4096	934,720	67.5	-	-

【0005】表 1 に示した流体力学的半径は、0.1 モル濃度クエン酸水溶液を使用して 2.7 の pH で 25℃ で決定されたものである。各値は、線状ポリエチレンオキシド標準を対照とするサイズ排除クロマトグラフィー (SEC)、希薄溶液粘度測定法 (DSV) 及び小角中性子散乱 (SANS) を使用して得られたものである。

【0006】

【外 1】

さらに、デンドリマーはほぼ完全な単分散性でもって得られ、重量平均分子量 / 数平均分子量 ($\overline{M}_w / \overline{M}_n$) 係数は通常 1.02 未満であり、分子量はほんの数千から 100 万以上にわたる。従って、それらの新規な構造規則性及び高い官能価のために、デンドリマーは、他の合成手段によってはこれまで達成されなかったより複雑な超分子ナノ構造物の調製に利用可能な明確に規定されるナノスケールな建築ブロックを提供する。

【0007】最初に明確に規定された対称なデンドリマー種は図 2 及び 3 に描かれている一般構造を有するポリアミドアミン (PAMAM) デンドリマーである。特に、図 2 はエチレンジアミン (EDA) コアを有する世代 1 のデンドリマーの構造を示すものであり、図 3 は PAMAM 繰返し単位の構造を示すものである。これらのデンドリマーは、Dendritech, Incorporated (米国ミシガン州ミッドランド所在) 製の STARBURST (登録商標) で販売されている製品である。

【0008】ケイ素含有樹枝状ポリマーは、ごく最近になって益々関心が集まっている。主なケイ素含有デンドリマー種には 3 種の異なるものが存在する。最も広範に使用されているものは、種々の表面変性剤に対して使用されているカルボシランデンドリマー種である。それらの調製法は、J. Chem. Soc., Chem. Commun., 第 1400 ~ 1401 頁 (1992) に最初に記載された。ポリシロキサンに基づくデンドリマーも報告されているが、それらの調製についての合成方法はあまり実際的ではない (Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 309, 第 376 ~ 380 頁 (1989) 及び Macromolecules, 第 24 巻, 第 12 号, 第 3469 ~ 3474 頁 (1991) を参照されたい)。ポリシランに基づくデンドリマ

ーは報告されているが、非常に低い世代に限ってそれらの合成が成功する (例えば, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 第 34 巻, 第 1 号, 第 98 ~ 99 頁 (1995); J. Am. Chem. Soc., 第 117 巻, 第 14 号, 第 4195 ~ 4196 頁 (1995); 及び Chemistry Letters, 第 293 ~ 294 頁 (1995) を参照されたい)。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】対照的に、本発明の特徴は、共有結合した親水性 PAMAM 又は PPI 内部と半径方向に同一中心を有する親油性疎水性有機ケイ素外層を有するコポリデンドリマーから網状構造物を調製するところにある。親水性内部を有する疎水性デンドリマーを調製するための従来の技術では、有機ケイ素外層を含めなかった。例えば Polymer Preprints, 第 37 巻, 第 2 号, 第 247 頁 (1996) を参照されたい。

【0010】

【課題を解決するための手段】従って、親水性 PAMAM が内部を構成し、有機ケイ素世代がそれらの上及び周囲に構築される本発明の PAMAM-有機ケイ素積層デンドリマー (PAMAMOS) は、不活性であり、且つ、例えば (CH_3), Si-, (CH_3O), (CH

,), ..., Si-及び(CH₂=CH), (CH₃), ..., Si- (式中、aは1、2又は3である) のような基等の反応性官能基を dendrimer の外面上に有するこの種のうちで最初の dendrimer である。

【0011】本発明の dendrimer 組成物は、(i) 出発物質である PAMAM 又は PPI dendrimer 反応物の官能価；(ii) 有機ケイ素試薬による変性の完全度；及び(iii) 有機ケイ素試薬の官能価 (Z) に依存して、PAMAMOS 又は PPIOS dendrimer 表面上に種々の反応性の官能基を有する。PAMAM 又は PPI dendrimer の官能価は、それらの合成において使用される開始剤であるコア試薬の官能価により又は世代により決定される。例えば、エチレンジアミン (EDA) が開始剤であるコア試薬として使用される場合には、アミンを末端基とする PAMAM dendrimer の官能価は、上記表 1 に示されるようにある世代から次の世代に変わる毎に 2 倍になり、世代 0 における 4 から世代 10 における 4096 に及ぶ。完全な置換に関し、有機ケイ素誘導体化 PAMAM dendrimer (PAMAMOS) の官能基数は $Z = Z_{\text{PAMAM}} N_0$ の関係式により決定される。ここで、 Z_{PAMAM} は出発 PAMAM dendrimer の官能基数であり、 N_0 は PAMAMOS コポリ dendrimer の調製に使用される有機ケイ素変性剤の、2 又は 3 の分枝官能価であり、G は有機ケイ素層の数、すなわち PAMAM 内部を取り囲む世代の数である。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明は、dendrimer に基づく網状構造物のようなより複雑なナノスコピック生成物を調製するためのケイ素含有 dendrimer の使用も提供する。そのような網状構造物は、個々の dendrimer 同士の 3 次元共結合を形成することによって生じる。原理的には、そのような結合は、(i) 2 個の隣接する dendrimer の表面同士間で、(ii) 1 つの dendrimer の表面ともう 1 つの dendrimer の内部の間で、及び(iii) 2 つの隣合う dendrimer の内部同士の間で形成される。

【0013】従って、図 1 に示されるように、本発明は、これらの 3 つの可能な場合のうちの最初の場合に関する。そのため、結合は、(i. a.) 相異なるが互いに反応性の官能基を有する 2 種の dendrimer を反応させること、又は(i. b.) 特定の dendrimer を適切な 2 官能価、3 官能価若しくは多官能価結合体と反応させることのいずれかにより達成される。

【0014】これらの手法は両方とも純粋な PAMAM dendrimer のみを用いて実施されてきた。すなわち、より高次の dendrimer 集合体を製造するために、第 1 の手法によって、古典的なアミド化反応でアミン表面 PAMAM dendrimer をカルボメトキシ表面 PAMAM と反応させた。例えば、米国特許第 4, 568, 737 号明細書 (1986 年 2 月)、米国特許第 4, 713, 50

975 号明細書 (1987 年 12 月)、及び米国特許第 4, 737, 550 号明細書 (1988 年 4 月) を参照されたい。第 2 の手法を使用する場合には、カルボメトキシ表面 PAMAM をエチレンジアミンと反応させ、次いでアミン表面 PAMAM dendrimer を K₂ PtCl₆ と反応させ、秩序化した樹枝状多層を調製する。例えば、Polymer Journal, 第 17 巻、第 1 号、第 117 ~ 132 頁 (1985) 及び J. Am. Chem. Soc., 第 116 巻、第 19 号、第 8855 ~ 8856 頁 (1994) をそれぞれ参照されたい。しかしながら、得られる生成物はエラストマーではなく、むしろ室温でアモルファスな固体であることに注意されたい。

【0015】さらに、「ほぼ無機ガラスから有機エラストマーの状態」にあると記述される有機ケイ素網状構造物も調製した。しかしながら、使用した前駆体は dendrimer ではなく、1 個のケイ素原子、線状ジシロキサンセグメント又は環系から放射状に延びるアルコキシシラン基を分子当たり 12 個有する低分子量多官能価分枝化合物であった。例えば、MJ Michalczyk and KG Sharp, 29th Organosilicon Symposium, Evanston, Illinois (1996 年 3 月 22 ~ 23 日) を参照されたい。

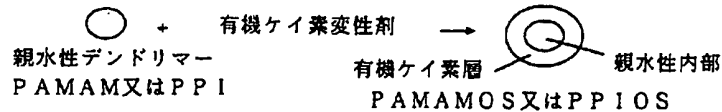
【0016】本発明は、半径方向に積層したコポリ (アミドアミン-有機ケイ素) (PAMAMOS) 又はコポリ (プロピレンイミン-有機ケイ素) (PPIOS) dendrimer 前駆体から調製されるケイ素含有 dendrimer に基づく網状構造物 (エラストマーを包含する) を提供する。ポリアミドアミン及びポリプロピレンイミンは親水性部分であるために、結果として得られる生成物は、共有結合した親水性及び疎水性のナノスコピックドメインを有する最初のケイ素含有網状構造物であり、その大きさ、形状及び相対的分布は、前駆体の合成に使用される試薬及び条件により並びにそれらを架橋させて網状構造物にする際に適用される調製条件により正確に制御される。

【0017】PAMAMOS 前駆体は、官能性有機ケイ素部分により部分的に又は完全にその表面が変性された PAMAM dendrimer から得られる。同様な前駆体は、同様な方法でポリ (プロピレンイミン) (PPI) dendrimer から調製される。そのような前駆体は、“Radially Layered Copoly(amidoamine-organosilicon) Dendrimers” と題する米国特許第 5, 739, 218 号明細書の主題である。

【0018】半径方向に不均一な分子組成を有するそのような dendrimer の合成は、親水性層と疎水性層の種々の組み合わせに基づく。すなわち、これらの dendrimer において組み合わせられる構造単位は、(a) - [(CH₂)₂ - CO - NH - (CH₂)₂ - N] = のような水溶性アミドアミン繰返し構造又は - [(CH₂)₂ - N] = のような水溶性ポリ (プロピレンイミン) 繰返し構造と、(b) 疎水性有機ケイ素構造であ

る。

【0019】この組成物は、疎水性有機ケイ素外部層を有する親水性ポリ(アミドアミン)(PAMAM)又はポリ(プロピレンイミン)(PPI)内部として組織化されている。有機ケイ素層の性質は変化する場合があり、コアの官能性、分枝の長さ及び官能性並びに各異なる層の世代、すなわちそれらの相対的厚さを含むデンド



【0022】により表される。

【0023】好ましい有機ケイ素変性剤の幾つかの例には、(3-アクリロキシプロピル)メチルジメチルシラン、(3-アクリロキシプロピル)ビス(ビニルジメチルシロキシ)メチルシラン、ヨードメチルジメチルビニルシラン、クロロメチルジメチルビニルシラン、及び他の(3-アクリロキシプロピル)官能シラン又は他のハロアルキル官能シランのような化合物がある。

【0024】PAMAMOSデンドリマーは、直径が1~15nmの範囲にわたる大きさ、1,200~1,000,000の範囲にわたる分子量を有し、共有結合した親油性(親油性、疎水性)有機ケイ素外殻に包まれた親水性内部を有する官能性の球状ナノスコピック巨大分子である。そのため、外面に反応性ケイ素官能基を有する場合には、PAMAM-有機ケイ素含有樹枝状網状構造物の調製のために、それらを使用することができる。図1を参照すると、本発明に係るそのような網状構造の概略図が示されている。

【0025】外面に存在する反応性ケイ素官能基には、 $(\text{CH}_2)_x$ 、 X 、 W 、 $\text{Si}-$ 部分(式中、 X 及び W は反応性基を表し、 z は1、2又は3であり、 y は0、1又は2である)が含まれる。本発明の目的に対し、例えば $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NR}_2$ 、メルカプト($-\text{R}'\text{SH}$)、ビニル($-\text{HC}=\text{CH}_2$)、アリル、水素、ハロゲン、アセトキシ($-\text{O}(\text{O})\text{CCH}_3$)、ウレイド及びアルコキシ又はアリアルコキシ($-\text{OR}$)を包含する任意の反応性ケイ素官能基を使用することができる。ここで R は1~6個の炭素原子を有するアルキル基又はフェニル基のようなアリアル基を表し、 R' は対応するアルキレン基又はアリーレン基を表す。アルコキシ基($-\text{OR}$)が最も好ましい。さらに、 W は反応性又は無反応性基であり、 W が無反応性基である場合には、 W は $-\text{CH}_3$ 又は $-\text{X}$ と異なる。

【0026】デンドリマーに基づく網状構造物へのPAMAMOS又はPPIOSデンドリマーの架橋は、

(1) $\equiv\text{SiCH}=\text{CH}_2$ 、 $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\equiv\text{Si}-\text{R}-\text{SH}$ 、又は $\equiv\text{SiH}$ 表面官能化デンドリマーの場合において、ヒドロシリル化又はチオール付加のような触媒付加反応；

リマー構造物自体の構造パラメーターも変わる場合がある。

【0020】そのようなデンドリマーの一般構造及びそれらの形成は下式：

【0021】

【化1】

(2) $\equiv\text{SiCl}$ 及び $\equiv\text{Si}-\text{OR}$ 表面官能化デンドリマーの場合において、湿気又は水による加水分解のような自己触媒反応；

(3) マイケル付加(Michael addition)のような無触媒付加反応；並びに

(4) 縮合反応；

を包含する。

【0027】架橋は、小さな分子又はオリゴマーの、

(i) 2官能価試薬 A_2 、(ii) 3官能価試薬 A_3 、(iii) 多官能価試薬 A_x (x は4以上の数である)のような1種以上の添加される反応物を使用してもしなくても、又は(iv)単に大気からの水分若しくは意図的に加えられた水を使用することにより行われる。代表的な A_2 、 A_3 及び A_x 試薬は、オルガノハロシラン、テトラハロシラン、オルガノシラノール、オルガノ(オルガノオキシシラン)、すなわちジアルコキシシラン及びトリアルコキシシラン、オルガノ H -シラン、オルガノアミノシラン、オルガノアシルオキシシラン、すなわちアセトキシシラン、オルガノシルセスキオキサン、ウレイド置換シラン、ビニル置換シラン、及びアリル置換シランである。対応する有機又は有機金属化合物を使用することもできる。

【0028】得られるエラストマーは、低いガラス転移温度(T_g)並びに高い熱安定性および熱酸化安定性を示す、曇りのない非常に透明な物質である。これらの特性パラメーターの実際の値は、使用されるPAMAMデンドリマー及び有機ケイ素試薬、生成するPAMAMOSコポリデンドリマー中のそれらの相対的含有量、積み重なった外側の有機ケイ素層の数、並びに試薬 A_2 、 A_3 及び A_x の種類及び相対量に依存する。

【0029】前記エラストマーは機械的に安定である。前記エラストマーは、独特の分離及び膨潤特性を示し、不粘着性表面を有する薄いフィルムとして得られる。それらの独特の内部構造は、親油性のエラストマー有機ケイ素マトリックス内で共有結合している正確に制御されるナノスコピックサイズの均一に分布した親水性ドメインを提供する。そのような網状構造の概略図として再び図1を参照することができる。

【0030】この独特の網状構造物は、本発明以前にお

いては有機ケイ素ポリマーでは有効ではなかった (i) 特殊な膜の新規な調製方法、(ii) 新規な種類の保護又は機能性コーティング、並びに(iii) 他の有機、有機金属又は無機添加剤、すなわち金属酸化物、硫化物または塩を含む複合体を得るための新規な方法を提供する。さらなる用途として、スキンパッチデリバリーシステム (skin-patch delivery systems) でのこれらのエラストマーの使用、多孔度が制御された材料として、吸着剤として、クロマトグラフ用途のための固定相として、また新規なパーソナルケア製品及び農芸用製品としての用途が含まれる。

【0031】本発明は、分子内組成が劇的に異なる、すなわちそれらの表面の組成とそれらの内部の組成が劇的に異なる半径方向に積層したコポリ dendrimer から dendrimer に基づく網状構造物を提供する。結果として得られる網状構造物は、その全体にわたって均一に分布する親水性及び疎水性領域を含む、良く規定された共有結合した劇的に異なるドメインを有する。さらに、前記親水性ドメインの大きさ及び形状は、コポリ dendrimer 前駆体の調製のために使用される適切な PAMAM 又は PPI dendrimer 世代の選択により正確に制御される。一例として、PAMAM dendrimer の適切な種類に関し、図2及び表1を参照されたい。しかしながら、一般的に、親水性 dendrimer は世代0から世代10のポリアミドアミン dendrimer であるか又は世代0～世代5のポリプロピレンイミン dendrimer である。前記親水性 dendrimer の分子量は350から1,000,000以上にも及ぶ。

【0032】疎水性ドメインは、親水性 PAMAM 又は PPI 内部上に形成される有機ケイ素層の化学組成及び厚さを制御することにより調製される。従って、両方の網状構造ドメインの大きさ及び形状が制御されるため、結果として得られる網状構造物のついでに予め設計された特性が可能である。その全てのドメインの大きさ及び形状の観点で等しい網状構造物を調製するために、1種の PAMAMOS 又は PPIOS コポリ dendrimer 前駆体が架橋反応に使用される。しかしながら、ドメインの相対的な大きさ及び形状の特定の分布パターンが望ましい場合には、有機ケイ素表面殻の厚さが異なる世代の異なる PAMAM 又は PPI dendrimer から調製された異なる PAMAMOS 若しくは PPIOS の混合物又はこれらの2種の組み合わせが調製に使用される。

【0033】PAMAMOS 又は PPIOS コポリ dendrimer から調製される半径方向に積層した dendrimer に基づく網状構造物、すなわち本願明細書に記載の網状構造物は、それらの各ドメインの相対的な大きさ及び形状に依存して親水性／疎水性の独特の組み合わせを有する。既に説明したように、それらのナノ構造は、望ましい特性を達成するように調節される。さらに、本発明の教示によると、調整された半透過性、調整された膨潤

及び拡散挙動、調整された表面及び機械的特性、調整されたガラス転移温度、並びに調整された絶縁性及び光学的特性を有する、半径方向に積層した dendrimer に基づく網状構造物が提供される。

【0034】これらの網状構造物は、材料科学及びエレクトロニクス用のエラストマーコーティング、生体分子及び生物医学工学技術、液晶工学技術、情報を記憶することができる分子素子、分離プロセス、膜反応器 (membrane reactor) の設計、有機-無機複合材料、スキンパッチデリバリーシステム、多孔性が制御された材料、吸着剤、デリバリーシステム、シリコンエラストマーの着色、クロマトグラフ用の固定相、パーソナルケア、農芸用製品、並びに電気的、電子的、光学的、光電子的装置の部材及び情報記憶装置の部材としての実用的な用途が見出されている。

【0035】半径方向に積層したコポリ (アミドアミン-有機ケイ素) (PAMAMOS) 又はコポリ (プロピレンイミン-有機ケイ素) PPIOS dendrimer 前駆体からの dendrimer に基づく網状構造物の調製において、dendrimer の構造上の組成は、2種の組成物の質量及び大きさの割合が異なるように変化させることができる。従って、親水性ポリアミドアミン又はポリプロピレンイミンドメインの大きさは、前駆体の調製において使用される適切な PAMAM 又は PPI dendrimer の選択によって予め決定される。有機ケイ素ドメインの相対的な質量比及び大きさは、半径方向に積層した PAMAMOS 若しくは PPIOS コポリ dendrimer 前駆体中の PAMAM 若しくは PPI コアを取り囲んでいる有機ケイ素層の数及び構造によって、又は1種若しくは数種の架橋剤が使用される場合には架橋剤の数及び種類によって予め決定される。

【0036】反応して dendrimer を形成する有機ケイ素化合物、すなわち有機ケイ素変性剤は、(3-アクリロキシプロピル)メチルジメチルシラン、(3-アクリロキシプロピル)ビス(ビニルジメチルシロキシ)メチルシラン、ヨードメチルジメチルビニルシラン、クロロメチルジメチルビニルシラン、並びに他の(3-アクリロキシプロピル)官能シラン又はハロアルキル官能シランのような化合物である。

【0037】網状構造物を形成する架橋にあずかる PAMAMOS 又は PPIOS コポリ dendrimer 前駆体の反応性表面基の種類は、前駆体の調製の最後の段階で決定される。下記実施例において、使用した表面基は $\equiv \text{Si}-\text{OCH}_3$ であったが、種々の $\equiv \text{Si}-\text{OR}$ 基、 $\equiv \text{Si}-\text{ハロゲン}$ 、 $\equiv \text{Si}-\text{NH}_2$ 、 $\equiv \text{Si}-\text{NR}_2$ 、 $\equiv \text{Si}-\text{H}$ 、 $\equiv \text{Si}-\text{ビニル}$ 、 $\equiv \text{Si}-\text{アリル}$ 、 $\equiv \text{Si}-\text{R}-\text{SH}$ 、 $\equiv \text{Si}-\text{O}(\text{O})\text{CCH}_3$ 、又は $\equiv \text{Si}-\text{NH}(\text{O})\text{CNH}_2$ ($\equiv \text{Si}-\text{ウレイド}$) のような他の表面基を使用することもできる。得られる架橋の種類及び架橋の程度は、選択される dendrimer 表面基の種類に依

存する。下記実施例において、架橋は、水又は大気中の水分を使用し、 $\equiv \text{Si}-\text{OCH}_3$ 、表面基を有するPAMAMOSデンドリマー前駆体の制御された又は制御されない加水分解により得られた。

【0038】デンドリマーと反応させるために使用することができる特定の架橋剤の例は、分子の小さな又はオリゴマーの、(i) 2官能価試薬 A_2 、(ii) 3官能価試薬 A_3 、又は(iii) 多官能価試薬 A_x (x は4以上の数である)である。代表的な A_2 、 A_3 及び A_x 試薬は、オルガノハロシラン、テトラハロシラン、オルガノ

(オルガノオキシシラン)、すなわちジアルコキシシラン及びトリアルコキシシラン、オルガノ-H-シラン、オルガノアミノシラン、オルガノアシルオキシシラン、すなわちアセトキシシラン、オルガノシルセスキオキサン、ビニル置換シラン、アリル置換シラン、及び対応する有機又は有機金属化合物である。

【0039】本発明のデンドリマーに基づく網状構造物をより詳細に例示及び説明するために以下の実施例を示す。本発明の方法は溶剤特異的ではなく、前記半径方向に積層したコポリデンドリマー前駆体を調製するのに適

切な溶剤には、メタノール、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチルホスホールアミド、クロロホルム、塩化メチレン及びテトラメチルウレアがある。実施例中には予備的な特性データが含まれている。

【0040】

【実施例】

実施例1

(3-アクリロキシプロピル)ジメトキシメチルシランによる世代3(E3)のEDAコアPAMAMデンドリマーの変性

まず、この合成において使用される全てのガラス容器を乾燥オープン内で一晚乾燥させ、次にまだ熱いうちに組み立てた。3つ口丸底フラスコに窒素送入口、栓、及びもう1つの栓がその上端にある凝縮器を備え、排気して部分真空にし、数回の窒素-真空パージサイクルを用いて火炎乾燥させた。組み立てられたガラス容器を室温(20~25℃)に冷却した後、DRIERITE(登録商標)上に通すことにより予め乾燥させた窒素をこの装置に充填し、フラスコ上の栓を乾燥窒素の強い対向流下ではずし、ゴム隔膜と取り替えた。この集成体内の僅かな過圧の調整ができるように凝縮器の上部にゴム風船を備え付けた。シリンジも前記オープン内で一晚乾燥させ、そして使用するまでデシケーター内に保存した。デンドリマーは、丸底フラスコ内で高真空下で凍結乾燥させ、次に計量し(1.46g; 0.21mmol; -NH基13.57mmol)、乾燥窒素下に置き、そしてフラスコにゴム隔膜を備え付けた。シリンジにより前記隔膜を通じて無水メタノール(14ミリリットル)を加えた。全てのデン

ドリマーが溶解したら、混合物をシリンジにより前記装置に移し入れた。この装置に、(3-アクリロキシプロピル)ジメトキシメチルシラン(3.8ミリリットル; 16.09mmol; -NH基に基づいて1.2mmol過剰)の全量を加え、混合物を窒素雰囲気下で攪拌しながら24時間室温に保った。 ^1H -核磁気共鳴法(NMR)により粗精試料の変性度(%)を決定した。この決定のために、シリンジを用いて反応混合物から1ミリリットルの試料を採取し、隔膜及び窒素送入口を備えた2口丸底フラスコ内に入れた。真空中でメタノールを蒸発させ、0.7ミリリットルの重水素化クロロホルム CDCl_3 で置換した。変性されたデンドリマーは、無水溶液中に保存された場合に安定であった。 CDCl_3 中での ^1H -NMRを使用した分析結果は次の通りであった: 0.2ppm(s; $\equiv \text{Si}-\text{CH}_3$); 0.52ppm(m; $-\text{CH}_2-\text{Si}\equiv$); 1.61ppm(m; $-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}\equiv$); 2.4~3.6ppm(PAMAMデンドリマープロトン); 3.40ppm(s; $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2$); 3.94ppm(t; PAMAM- $\text{COO}-\text{CH}_2$); 4.02ppm(t; $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2$); 5.68~6.32ppm(d+dxd+d; $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-$)。 CDCl_3 中での ^{13}C -NMRを使用した変性されたデンドリマーについての分析結果は次の通りであった: -6.18ppm($\equiv \text{Si}-\text{CH}_3$); 8.89ppm($-\text{CH}_2-\text{Si}\equiv$); 21.82ppm($-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}\equiv$); 32.37ppm($=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-(\text{CH}_2)$); - $\text{Si}\equiv$); 33.54ppm($-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH}-$); 34.75ppm($-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-(\text{CH}_2)$); - $\text{Si}\equiv$); 37.10及び37.29ppm($-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2$); 38.76ppm($-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)$); - COO); 44.43ppm($-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)$); - $\text{COO}-$); 48.37ppm($-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-(\text{CH}_2)$); - $\text{Si}\equiv$); 48.92ppm($-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-(\text{CH}_2)$); - $\text{COO}-$); 49.54ppm($-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}=\text{N}$); 49.89ppm($\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2$); 51.33ppm($=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-$); 52.20及び52.60ppm($=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CONH}$); 66.31ppm($=\text{N}-(\text{CH}_2)$); - $\text{COO}-\text{CH}_2$); 128.32及び130.18ppm($\text{CH}_2=\text{CH}-$); 172.21及び172.31ppm($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-$ 及び $-\text{CO}-\text{NH}-$)、また未反応アクリレート試薬についての分析結果は次の通りであった: -6.18ppm($\equiv \text{Si}-\text{CH}_3$); 8.89ppm($-\text{CH}_2-\text{Si}\equiv$); 21.82ppm($-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}\equiv$); 49.89ppm($\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2$); 66.36ppm($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2$); 128.32及び130.18ppm($\text{CH}_2=\text{CH}-$); 並びに165.92ppm($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}$)。

【0041】実施例2

平均84.5個の $\equiv Si-OCH_3$ 表面基を有するPAMAM有機ケイ素コポリ dendリマーからの dendリマーに基づく網状構造物の調製

その表面に平均して84.5個の反応性メトキシ末端基を有するPAMAM有機ケイ素コポリ dendリマー前駆体を24時間の反応時間で実施例1記載の手順により合成した。1ミリリットルのメタノール中に0.015mmolの dendリマー及び0.5mmolの(3-アクリロキシプロピル)ジメトキシメチルシランを含む反応混合物1ミリリットルをアルミニウム皿に注ぎ入れ、アルミニウム箔により覆い、いかなるさらなる処置もとらずに屋内雰囲気10に暴露したまま放置した。空気からの水分との接触及び塩基性PAMAM内部による触媒作用で、メタノールのゆっくりとした遊離及び蒸発を伴って、硬化がゆっくりと起こった。アルミニウム皿を時々計量した。5日後、生成した生成物を完全に曇りのない透明な無色フィルム1の形態で得た。これは、メタノール、塩化メチレン、テトラヒドロフラン(THF)、アセトン又は水に可溶で20なかった。このことは、5mgの生成物を5ミリリットルの溶媒に1か月間をかけて溶解させようとするこ

により行った。

【0042】フィルムの熱的性質は、窒素中及び空気中での示差走査熱量測定(DSC)及び熱重量分析(TGA)により決定した。DSCは、10℃/分の加熱速度で-65℃から+100℃で行った。TGAは、20℃/分の加熱速度で室温から1,000℃で行った。ガラス転移温度T_gは-7℃であることが分かった。窒素中で試料は175℃まで安定であり、それ以上の温度で2段階の重量損失過程が観察された。第1段階は175℃30で始まり、355℃で終わった。試料はその原重量の40%を失い、その重量損失の速度は320℃で最大であった。第2段階は355℃で始まり、600℃まで続いた。全損失重量はその原重量の48%であり、この重量損失の最大速度は390℃で現われた。空気中での分解は3段階過程であった。第1段階は180℃で始まり、300℃でその重量損失の最大速度を示し、350℃で終わり、結局、全損失重量はその原重量の21%となった。第2段階は350℃で始まり、400℃でその重量損失の最大速度を示し、565℃で終わり、全損失重量はその原重量の35%であった。最後の第3段階は565℃で始まり、655℃でその重量損失の最大速度を示し、780℃で終わり、全損失重量はその原重量の20%であった。

【0043】フィルムの透水性は、図4及び5に示されるようなシリンジ濾過装置を使用して決定した。そのような装置は、当該技術分野で周知であり、典型的には、シリンジフィルターを支持するための減圧フラスコを具備する。前記フィルターは、紙フィルターの間に配置され、ステンレススチール金網上に支持された膜を含む。50

シリンジフィルターと減圧フラスコ間の連通は、減圧フラスコ上の隔膜にシリンジフィルターの針を通すことにより確立される。

【0044】シリンジ内の20ミリリットルの水のメニスカスの下降速度を時間の関数として追った。減圧フラスコにかかる減圧が0.3Torrになった時に、フィルター内に含まれる膜を通過する純水の流速は2ミリリットル/分であり、これに対し、膜が存在しない場合に同様な装置を通過する純水の流速は2.5ミリリットル/分であった。

【0045】フィルムの選択透過性は、また図4及び5に示される装置を使用し、NaCl溶液により試験した。使用したNaCl溶液は、1リットルの脱イオン水に5.8478gのNaClを溶解することにより調製した。0.10006mol/リットルの濃度は、水50ミリリットル中にこの溶液5ミリリットルを含むものを0.1N硝酸銀溶液により滴定することにより決定した。硝酸銀溶液は、デキストリン(2重量%デキストリン水溶液5ミリリットル)及び指示体としての5滴の0.2重量%ナトリウムフルオレセイン水溶液の存在下で0.10017mol/リットルの濃度となるように17.0174gの硝酸銀を1リットルの脱イオン水に溶解させることにより調製した。選択透過性の決定において、まずNaCl溶液を前記膜がない装置に通し、集められた全容量及びNaCl含有量を決定した。定量的容量の溶液が集まるように、2回の試行を行った。各場合において、各溶液の全容量が図4に示されるフィルターを通過した後、合計45ミリリットルの脱イオン水で装置を3回濯いだ。濾液と濯ぎの水を合わせたものに、5ミリリットルのデキストリン溶液及び5滴のフルオレセイン指示体を加え、前述のようにNaClを滴定した。この手順に続き、硬化した dendリマーに基づくフィルムを図5に示される膜として取り付け、この硬化した dendリマーに基づくフィルムを通じて同様な2回の試験を行った。両方の場合において、NaClの流れは定容量滴であり、NaClに対してフィルムは完全に透過性であることがわかった。両方の場合において、フィルムは、試験の完了後に、フィルムに損傷はなかった。

【0046】2.71×10⁻³mol/リットルの濃度のメチレンブルー水溶液を用いて選択透過性に関するもう1つの試験を行った。まず、青色の数滴のメチレンブルーを膜として使用した前記硬化した dendリマーフィルムに通したが、この膜はメチレンブルーに対して完全不透過性になった。

【0047】実施例3

平均91.5個の $\equiv Si-OCH_3$ 表面基を有するPAMAM有機ケイ素コポリ dendリマーからのエラストマー dendリマーに基づく網状構造物の調製

PAMAM dendリマーの変性を48時間続けさせたことを除き、この調製手順は実施例2の調製手順と同様で

あった。結果として、得られた変性されたデンドリマーは、分子当たり平均して 9 1. 5 個の $\equiv \text{Si}-\text{OCH}_3$ 末端基を有していた。得られたエラストマーフィルムは DSC により決定した場合に -20°C の T_g を有していた。得られたエラストマーフィルムは、以下に記載する高い温度特性も有していた。窒素中で、2 段階分解過程は 180°C で始まり、その第 1 段階は 340°C まで続き、 320°C で重量損失の最大速度を示し、全損失重量は試料の原重量の 40% であった。第 2 段階は 340°C で始まり、 500°C まで続き、 390°C で重量損失の最大速度を示し、全損失重量は試料の原重量の 45% であった。空气中で、3 段階の分解過程は次の特徴を有していた。第 1 段階は 175°C で始まり、 300°C で重量損失の最大速度を示し、全損失重量は試料の原重量の 22% であった。第 2 段階は 340°C で始まり、 560°C まで続き、 430°C で重量損失の最大速度を示し、全損失重量は原重量の 38% であった。第 3 段階は 560°C で始まり、 800°C まで続き、 657°C で重量損失の最大速度を示し、全損失重量は試料の原重量の 22% であった。図 4 及び 5 に示される装置において膜として使用された場合のフィルムの透水性は、0. 3Torr の減圧を用い、0. 008 ミリリットル/分であると見積もられた。

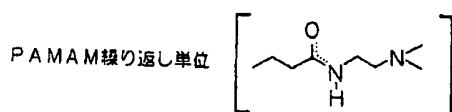
【0048】実施例 4

平均 96 個の $\equiv \text{Si}-\text{OCH}_3$ 表面基を有する PAMAM 有機ケイ素コポリデンドリマーからのエラストマーデンドリマーに基づく網状構造物の調製

デンドリマーの変性を 71 時間の全反応時間続けさせたことを除き、この調製手順は実施例 2 及び 3 の調製手順と同様であった。結果として、得られた変性されたデンドリマーは、分子当たり平均して 96 個の $\equiv \text{Si}-\text{OCH}_3$ 表面基を有していた。得られたエラストマーフィルムの T_g は DSC により決定した場合に -18°C であった。その熱安定性及び熱酸化安定性は、実施例 3 のエラ

【図 3】

図 3



ストマーフィルムに関して記載したものと同様であった。図 4 及び 5 に示される装置を使用し、0. 3Torr の減圧下で、フィルムの透水性は 0. 004 ミリリットル/分であった。

【0049】本発明のエラストマーのデンドリマーに基づく網状構造物に、ヒューズドシリカ、カーボンブラック及びガラス微小気球 (glass microballon) のような充填剤；錫カルボキシレート及びチタン酸エステルのような触媒；顔料；可塑剤；接着促進剤；殺カビ剤；難燃剤；増粘剤；連鎖延長剤；加硫剤；及び酸化防止剤を包含する、シリコーンエラストマーに通常使用される添加剤を配合することができる。

【0050】さらに、前記網状構造物は、シリコーンゴム中に種々の無機成分を導入するための達成手段を提供する。これは、その有機ケイ素外部の形成前の金属、金属酸化物、硫化物及び/又は金属塩のような無機添加剤の PAMAM 内部への分子封入 (molecular encapsulation) により、又は網状構造物が形成された後の拡散により達成される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】図 1 は、円が PAMAMOS 又は PPIOS デンドリマーを表している PAMAMOS デンドリマーに基づく網状構造物の概略図である。

【図 2】図 2 は、図 1 の PAMAMOS デンドリマーに基づく網状構造物を調製するために使用されるポリアミドアミンデンドリマー、特に EDA コアの世代 1 のデンドリマーの構造を表す図である。

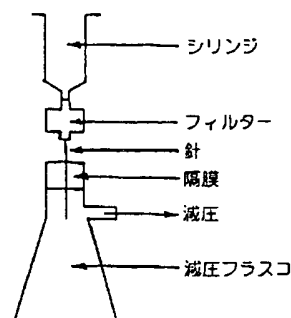
【図 3】図 3 は、図 2 の EDA コアの世代 1 のデンドリマーの PAMAM 繰返し単位の構造を表す図である。

【図 4】図 4 は、PAMAMOS デンドリマーに基づく網状構造物の透過性を試験するための装置の絵画図である。

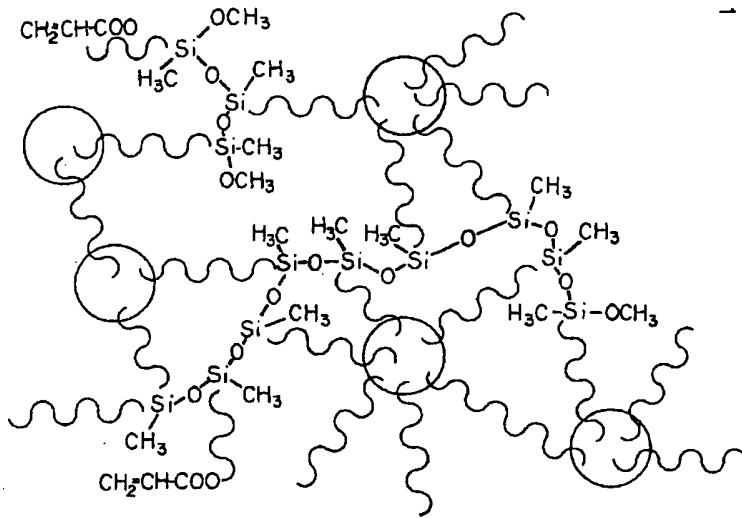
【図 5】図 5 は、図 4 の装置のシリンジフィルターにより詳細な絵画図である。

【図 4】

図 4

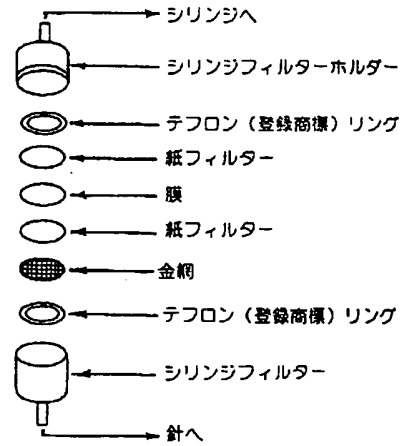


【図 1】



【図 5】

図 5



【図 2】

EDAコアの第1世代PAMAM

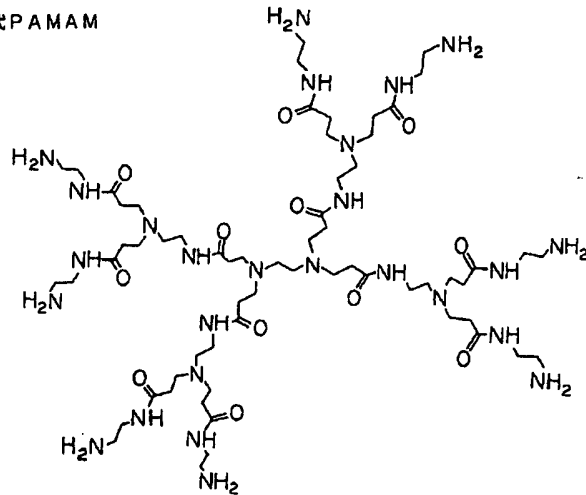


図 2

フロントページの続き

(72)発明者 マイケル ジェイムス オーエン
アメリカ合衆国, ミシガン 48640, ミッ
ドランド, ウェスト セント アンドリュ
ース 1505

(72)発明者 スーザン ビクトリア パーズ
アメリカ合衆国, ミシガン 48732, エセ
ックスビル, オールド オーチャード ナ
ンバー 3 409